牛筋条的新化合物*

梅文莉，倪 伟，陈昌祥**

（中国科学院昆明植物研究所植物化学与西部植物资源持续利用国家重点实验室，云南 昆明 650204）

摘要：从牛筋条（*Dichotomanthes tristaniaecarpa*）地上部分分离得到 8 个化合物，经 ^{1}H NMR，^{13}C NMR，MS 等波谱分析，它们被分别鉴定为羽扇豆醇（1），白桦脂醇（2），5，7－二羟基色酮（3），(-)-表儿茶素（4），圣草酚3′-O-β-D-葡萄糖苷（5），圣草酚7-O-β-D-(6′-乙酯基)-吡喃葡萄糖醛酸苷（6），圣草酚7-O-β-D-(6′-甲酯基)-吡喃葡萄糖醛酸苷（7），野蔷薇苷（8）。其中化合物 6，7 为新化合物。

关键词：牛筋条；化学成分；新化合物

中图分类号：Q 946 **文献标识码**：A **文章编号**：0253－2700(2002)06－0792－03

Two New Compounds from *Dichotomanthes tristaniaecarpa*

MEI Wen-Li，NI Wei，CHEN Chang-Xiang**

(*State Key Laboratory of Phytochemistry and Plant Resources in West China*，*Kunming Institute of Botany*，*Chinese Academy of Sciences*，Kunming 650204，China)

Abstract：Eight compounds were isolated from *Dichotomanthes tristaniaecarpa*. Their structures were determined on the basis of chemical and spectral evidences as lupeol (**1**)，betulin (**2**)，5，7-dihydroxychromone (**3**)，(-)-epicatechin (**4**)，eriodictyol 3′-O-β-D-glucopyran-oside (**5**)，eriodictyol 7-O-β-D-(6′-ethyl ester)-glucuronopyranoside (**6**)，eriodictyol 7-O-β-D-(6′-methyl ester)-glucuronopyranoside (**7**)，rosamultin (**8**)，respectively. Among them，**6** and **7** were new compounds.

Key words：*Dichotomanthes tristaniaecarpa*；Chemical constituents；New compounds

牛筋条（又名牛筋藤）（*Dichotomanthes tristaniaecarpa*）为蔷薇科牛筋条属植物。牛筋条属是中国西南特有单种属，仅分布于中国云南和四川。由于该属分布区狭窄，中国政府已于第二批颁布的珍稀植物名录中将其列为保护植物。牛筋条的根皮具有清热解毒、止咳、止血的功效，用于治疗感冒咳嗽、咽喉肿痛和鼻血（谢宗万和余友芩，1996），其化学成分未见报道。我们对采集于云南省罗平县的牛筋条的地上部分的乙醇提取物进行了抗肿瘤药理筛选，并进行了化学成分研究，发现化合物 **6** 和 **8** 对 K562（人红细胞白血病）细胞株体外增殖有抑制倾向，但不明显。前文已报道一新三萜苷（Mei 等，2000），本文继续报道 8 个化合物，其中 2 个为新化合物。

* 基金项目：国家自然科学基金资助项目（No. 29732040）

** 通讯联系人

收稿日期：2002－05－15，2002－08－30 接受发表

作者简介：梅文莉（1974－）女，在读博士研究生，主要从事植物化学的研究。

化合物 **6**，黄色针晶（甲醇），$FeCl_3$ 反应显暗绿色。负离子 HRFAB-MS 给出分子离子峰 m/z 491.1187 [M-H]$^-$，结合^{13}C NMR（DEPT）谱，推出其分子式为 $C_{23}H_{24}O_{12}$。根据^{1}H NMR 谱上 δ 5.24（1H，t，J = 11.0 Hz，H－2）、3.07（1H，m，H－3a）和 2.67（1H，m，H－3b）的信号峰，以及^{13}C NMR 谱上处于较低场的羰基峰（δ 198.5），苷元应为二氢黄酮。在^{1}H NMR 谱上，δ 6.90（1H，brs）和 6.77（2H，brs）处的峰属于 B 环上的质子信号，提示 B 环为二取代，而 δ 6.13（2H，brs）处的峰对应于 A 环上的质子信号，提示 A 环为间位取代。^{13}C NMR 谱上，观察到一个六碳糖的信号。与文献对照发现，糖部分的^{13}C NMR 数据与葡萄糖醛酸酯相符合，而苷元部分的^{13}C NMR 数据与圣草酚（eriodictyol）相符合（Tsuyoshi 等，1982）。且圣草酚的分子量为 288，与 FAB$^-$-MS 中 287 处的碎片峰一致。但化合物 **6** 尚多出 δ 62.7 处的 CH_2 峰以及 δ 14.3 处的 CH_3 峰未归属。由^{1}H-^{1}H COSY 可以观察到 CH_2（δ 62.7）与 CH_3（δ 14.3）相关，说明有 $-OCH_2CH_3$ 存在。HMBC 谱上：CH_2（δ 62.7）与羰基（δ 170.3）信号峰相关，H-1″（δ 5.04，t，J = 6.8 Hz，）与 C－7（δ 166.3）相关，可知存在葡萄糖醛酸乙酯，且与苷元 7 位的羟基相连。综上所述，化合物 **6** 鉴定为7-O-β-D-吡喃葡萄糖醛酸乙酯基－北美圣草素。

化合物 **7**，黄色晶体（甲醇），负离子 HRFAB－MS 给出分子离子峰 m/z 477.1039 [M-H]$^-$，结合^{13}C NMR（DEPT）谱，推出其分子式为 $C_{22}H_{22}O_{12}$。其^{13}C NMR 谱与化合物 **6** 对比，除 δ 62.7 处的 CH_2 峰和 δ 14.3 处的 CH_3 峰消失，而在 δ 52.9 处出现一个 $-OCH_3$ 峰外，其余的信号峰基本一致，说明该 $-OCH_3$ 与葡萄糖醛酸形成甲酯。因此将化合物 **7** 鉴定为：7-O-β-D-吡喃葡萄糖醛酸甲酯基－北美圣草素。

将7-O-β-D-吡喃葡萄糖醛酸北美圣草素分别加入甲醇，乙醇和硅胶回流 24 h，未见化合物 **6** 和化合物 **7** 形成，证明非人工产物，系天然存在的新化合物。

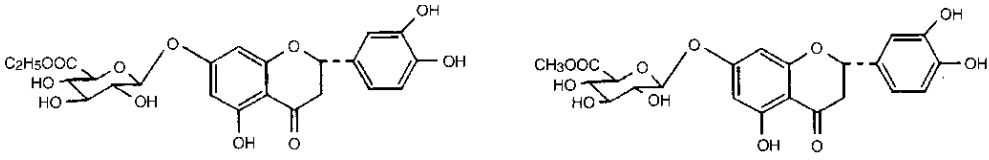

图 1　新化合物 6 和 7 的结构

Fig. 1　Structures of new compounds **6** and **7**

实验部分

熔点用 Kofler 显微测熔仪测定（未校正）；旋光用 JASCO－20C 数字型自动旋光仪测定；UV 在 UV210A 紫外光谱仪上测定；IR 在 Bio-Rad FTS－135 红外光谱仪上测定；MS 用 Autospec－300 型测定；^{1}H、^{13}C NMR 用 Brucker AM－400 超导核磁仪测定，二维核磁共振谱在 DRX－500 核磁仪上测定，TMS 为内标；薄层层析硅胶和柱层析硅胶均为青岛海洋化工厂产品；Sephadex LH－20 为 Pharmacia 公司产品。牛筋条地上部分（12 kg）于 1998 年 5 月采于云南省罗平县，由昆明植物研究所王宗玉副研究员鉴定，植物标本存放于昆明植物研究所植化室。

提取与分离　牛筋条 12 kg 用工业乙醇热提后上硅胶柱，以氯仿－甲醇系统梯度洗脱，再经 sephadex LH－20 柱，以甲醇－水系统梯度洗脱，得到 8 个化合物，其样品量分别为：化合物 **1**：42 mg，化合物 **2**：38 mg，化

合物 3：20 mg，化合物 4：25 mg，化合物 5：25 mg，化合物 6：22 mg，化合物 7：31 mg，化合物 8：400 mg。

表 1 圣草酚和化合物 6、7 的 ^{13}C NMR 数据（100 MHz，重氢吡啶）

Table 1 ^{13}C NMR data of eriodictyol and compounds 6，7（100 MHz，C_5D_5N）

C	eriodictol	compound 6	compound 7
2	78.4	80.6	80.7
3	42.2	44.0	44.1
4	196.0	198.85	198.5
5	163.6	164.7	164.8
6	95.9	97.8	97.9
7	164.7	166.3	166.4
8	95.1	96.9	96.9
9	162.9	164.4	164.5
10	102.0	105.0	105.0
1′	129.7	131.4	131.5
2′	114.5	114.8	114.8
3′	145.3	146.4	146.5
4′	145.7	146.8	146.9
5′	115.6	116.3	116.3
	117.9	119.4	119.4
1″		100.9	100.9
2″		74.2	74.3
3″		76.6	76.6
4″		72.7	72.8
5″		76.9	76.9
6″		170.3	170.0
-OCH_3			52.9
-O $\underline{C}H_2CH_3$		62.7	
-OCH_2 $\underline{C}H_3$		14.3	

羽扇豆醇（1）：白色针晶（氯仿 – 丙酮），mp 215 ~ 216℃，$[\alpha]_D$+ 26.61°（c 0.56，$CHCl_3$）；EI-MS m/z：426 $[M]^+$。其 ^{1}H 和 ^{13}C NMR 数据与文献值（Reynolds 等，1986）一致。

白桦脂醇（2）：白色针晶（氯仿 – 丙酮），mp 236 ~ 238℃，$[\alpha]_D$+ 24°（c 0.075，pyridine）；EI-MS m/z：442 $[M]^+$。其 ^{1}H 和 ^{13}C NMR 数据与文献值（Tinto 等，1992）一致。

5，7-二羟基色酮（3）：EI-MS m/z：178 $[M]^+$。其 ^{1}H 和 ^{13}C NMR 数据与文献值（Alain 等，1994）一致。

(-)-表儿茶素（4）：黄色晶体（甲醇），FAB$^-$-MS m/z：289 $[M-H]^-$。其 ^{1}H 和 ^{13}C NMR 数据与文献值（Cai 等，1991）一致。

圣草酚3′-O-β-D-葡萄糖苷（5）：黄色晶体（甲醇），FAB$^-$-MS m/z：449 $[M-H]^-$。其 ^{1}H 和 ^{13}C NMR 数据与文献值（Shen 等，1985）一致。

7-O-β-D-吡喃葡萄糖醛酸乙酯基 – 北美圣草素（6），黄色针晶（甲醇），mp 158 ~ 161℃，$[\alpha]_D$ – 58.1°（c 0.56，MeOH）；FAB$^-$-MS m/z（%）：491 $[M-H]^-$（100），287（37），151（8），135（12）；HRFAB-MS m/z：实验值 $[M-H]^-$ = 491.1187，计算值 $[M-H]^-$ = 491.1190，分子式 $C_{23}H_{24}O_{12}$。其 ^{13}C NMR 数据见表 1。

7-O-β-D-吡喃葡萄糖醛酸甲酯基 – 北美圣草素（7），黄色晶体（甲醇），mp 121 ~ 123℃，$[\alpha]_D$ – 71.3°（c 0.61，MeOH）；UV λ_{max}^{KBr}（nm）（log ε）：204（4.56），221.5（4.34），283.5（4.23），330（3.40）；FAB$^-$-MS m/z（%）：477 $[M-H]^-$（100），429（4），337（12），$[M-162-H]^-$ 287（19）；HRFAB-MS m/z：实验值 $[M-H]^-$ = 477.1039，计算值 $[M-H]^-$ = 477.1033，分子式 $C_{22}H_{22}O_{12}$。其 ^{13}C NMR 数据见表 1。

野蔷薇苷（8），白色粉末，mp 210 ~ 211℃，$[\alpha]_D$ + 5.2°（c 0.35，EtOH）；FAB$^-$-MS m/z：649 $[M-H]^-$。其 ^{1}H 和 ^{13}C NMR 数据与文献值（Jia 等，1993）一致。

〔参 考 文 献〕

谢宗万，余友芩，1996. 全国中草药名鉴 [M]. 北京：人民卫生出版社，397

Alain S，Albert J，Chulia，1994. Quercetin 3-［triacetylarabinosyl（1→6）galactoside］and chromones from *Calluna vulgaris* [J]. *Phytochemistry*，**36**（4）：1043—1045

Cai Y，Evans FJ，1991. Polyphenolic compounds from *Croton lechleri* [J]. *Phytochemistry*，**30**（6）：2033—2040

Jia ZJ，Liu XQ，Liu ZM，1993. Triterpenoids from *Sanguisorba alpina* [J]. *Phytochemistry*，**32**（1）：155—159

Mei WL，Luo XD，Chen CX，2000. A new triterpenoid from *Dichotomanthes tristaniaecarpa* [J]. *Chinese Chemical Letters*，**11**（11）：1013—1014

Reynolds WF，Mclean S，1986. Total assignment of ^{13}C and ^{1}H spectra of three isomeric triterpenol derivatives by 2D NMR [J]. *Tetrahedron*，**42**：3419—3428

Shen ZB，Olof T，1985. Flavonoid glycosides from needles of *Pinus massoniana* [J]. *Phytochemistry*，**24**（1）：155—158

Tinto WF，Blair LC，1992. Lupane triterpenoids of *Salacia cordata* [J]. *J Nat Prod*，**55**：395—398

Tsuyoshi T，Yukinori M，Haruhisa K，1982. On the flavonoid constituents from the roots of *Scutellaria baicalensis* Georgi [J]. *Yakugaku Zasshi*，**102**（4）：388—391